

Thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

- 5 Um thermoplastische, polymere Werkstoffe (z.B. Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET)) in ihre bestimmungsgemäße Form zu bringen, werden die Werkstoffe oftmals erhitzt, wobei diese erweichen und damit formbar werden.

Als Beispiel sei die bekannte Verwendung von PET-Zusammensetzungen als Verpackungsmaterial in Form von Folien, Flaschen und anderen Behälterformen
10 angeführt. Zur Ausformung von PET-Flaschen wird das Polymer üblicherweise in Granulatform dem Prozess zugeführt. Das Granulat ("PET-Chips") wird zunächst in Extrudern aufgeschmolzen und über Spritzgussverfahren zu sogenannten Vorformlingen (Preforms) verarbeitet. In einem weiteren Verfahrensschritt werden diese Vorformlinge über das Streckblasverfahren in die endgültige Flaschenform
15 gebracht. Um die plastische Umformung der Vorform zu einer gebrauchsfähigen Flasche durchführen zu können, ist es erforderlich, die Vorform auf eine Temperatur oberhalb des Glaspunkts und unterhalb des Schmelzpunktes des Polyesters zu erwärmen. Für PET erfolgt die Erwärmung typischerweise auf eine Temperatur von 105 °C. Die Erwärmung kann z.B. dadurch erfolgen, dass die
20 Vorformlinge mit dem Licht eines schwarzen Strahlers (Strahlertemperatur 500 °K bis 3000 °K, z.B. aus kommerziell verfügbaren Quartz-IR-Lampenstrahlern) bestrahlt werden. Allerdings weisen z.B. Polyester-Polymere nur für einige bestimmte Wellenlängenbereiche des IR-Spektrums eine Absorption und deswegen nur eine geringe Aufnahme der zur Verfügung gestellten Energie auf.

- 25 In der US Patentschrift 6197851 wird vorgeschlagen, einem Polymer für die Herstellung von Flaschen nach dem Streckblasverfahren mindestens eine organische oder Organometall- Verbindung zuzusetzen, die Licht im Wellenlängenbereich 700 bis 1200 nm mindestens doppelt so stark absorbiert wie im

Wellenlängenbereich 400 bis 700 nm. Damit soll das Absorptionsvermögen und somit die Energieaufnahme des Polymers für NIR- und IR-Strahlung erhöht werden. Von Nachteil der angegebenen organischen Verbindungen ist, dass diese nur relativ aufwändig hergestellt werden können und dementsprechend
5 teuer sind.

Die US-Patentschriften 4408004 und 4535118 nennen als geeigneten absorptionswirksamen Zusatzstoff Graphit oder Carbon Black mit der zusätzlichen Anforderung, dass die Partikelgröße wie auch die maximale Zusatzmenge in einem eng kontrollierten Bereich gehalten werden müssen, um die
10 optische Klarheit der resultierenden Flaschen hinreichend aufrecht zu erhalten bzw. keine inakzeptable Graufärbung zu bewirken. Allerdings hat Carbon Black eine deutlich höhere Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich als im Bereich 700 bis 1500 nm, was von Nachteil hinsichtlich der unter Verfärbungsgesichtspunkten maximal einsetzbaren Zugabemenge ist.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere thermoplastische, polymere Werkstoffe bereitzustellen, die sich durch Bestrahlung mit NIR- und/oder IR-Licht auf einfache und wirtschaftliche Weise soweit erwärmen lassen, dass eine weitere formgebende Verarbeitung möglich ist.

20 Gelöst wird die Aufgabe durch thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, die mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ enthalten, wobei Me aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In oder Sn besteht, und wobei x, y und z
25 sind und x Werte von 1 bis 18, y Werte von 1 bis 12 und z Werte von 0,2 bis 10 einnimmt und das anorganische Metallphosphat gegebenenfalls noch Kristallwasser enthalten kann.

Es wurde gefunden, dass derartige thermoplastische, polymere Werkstoffe eine hohe IR-Absorption aufweisen, ohne dass den Polymeren organische oder metallorganische Stoffe zugegeben wurden. Überraschend sind die rein anorganischen und relativ leicht herzustellenden Verbindungen, bzw. leicht zu gewinnenden Minerale der angegebenen allgemeinen Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$ in der Lage, in den Polymeren eine hohe IR-Absorption zu bewirken. Unter "hoher" IR-Absorption ist dabei zu verstehen, dass die Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich 400 bis 700 nm nicht merklich beeinträchtigt wird und die Absorption im Wellenlängenbereich 700 bis 1500 nm deutlich höher als im sichtbaren Bereich liegt; z.B. ist die Absorption eines solchen Polymers bei einer Wellenlänge von 1100 nm mindestens doppelt so hoch ist wie die Absorption bei 600 nm.

Als thermoplastische, polymere Werkstoffe können eingesetzt werden: Polyester (wie Polyethylenterephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN)), Polyalkylene (wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP)), Vinylpolymere (wie Polyvinylchlorid (PVC)), Polyamide, Polyacetale, Polyacrylate (wie Polymethylmethacrylat (PMMA)), Polycarbonate, Polystyrole, Polyurethane, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Halogenhaltige Polyalkylene, Polyarylenoxide oder Polyarylensulfide.

Bevorzugt weisen in obiger Formel x, y und z folgende Werte auf: $x = (1 \dots 5)$, $y = (1 \dots 4)$ und $z = (0,2 \dots 5)$. Als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$ können phosphathaltige Verbindungen der Dana-Classification VII – 41 und VII – 42 eingesetzt werden. Die Dana-Classification ist beschrieben in: Dana's New Mineralogy, Eighth Edition, by Richard V. Gaines, H. Catherine Skinner, Eugene E. Foord, Brian Mason, and Abraham Rosenzweig, with sections by Vandall T. King, Illustrations by Eric Dowty, (ISBN: 047119310-0) Copyright © 1997, John Wiley & Sons, Inc.

Bevorzugt enthalten die anorganischen Metallphosphate eines oder mehrere der Elemente Cu, Fe und Al. Als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen

Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ werden bevorzugt eingesetzt: $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$,
 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ ($\text{Cu,Zn})_2\text{ZnPO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$,
 $(\text{Cu,Zn})_5\text{Zn}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cu}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_9 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$,
 $\text{CuAl}_3(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn,Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$,
5 $\text{CuFe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{CaCu}_6[(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ oder
 $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$.

Die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate richtet sich nach der Absorption des daraus hergestellten Polymers im Bereich 400 bis 700 nm (die Transparenz soll möglichst wenig beeinträchtigt werden) und der Absorption im
10 Bereich von 700 bis 1500 nm (je höher die Absorption, desto geringer die Zugabemenge) und ist gegebenenfalls in Vorversuchen zu ermitteln. Im allgemeinen haben sich abhängig von der Werkstoffdicke und von zulässigen Farbveränderungen (diese hängen von dem jeweiligen Einsatzgebiet ab) Zugabemengen von 0,0002 bis 2 Gew.-% anorganisches Metallphosphat,
15 bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, als geeignet erwiesen. Eine bevorzugte Zugabemenge liegt im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-%.

Sollen die anorganischen Metallphosphate in Form von natürlich vorkommenden Mineralien eingesetzt werden, müssen diese erst aufgemahlen werden. Das
20 anorganische Metallphosphat hat bevorzugt Kristallitgrößen (gemessen nach Scherrer) von 0,005 bis 5 μm , besonders bevorzugt von 0,001 bis 2 μm .

Zur Herstellung der anorganischen Metallphosphate $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ werden Lösungen des oder der jeweiligen Metallionen und eine Lösung der jeweiligen PO_4 -Komponente in wässrigem Medium zur Ausfällung gebracht. Hierbei sind
25 abhängig von der herzustellenden Verbindung in bekannter Weise pH-Wert, Temperatur, Zugabegeschwindigkeit, Zugabekonzentrationen und Zugabereihenfolge einzustellen. Als Metallionlösungen können z.B. entsprechende Lösungen der Sulfate, Chloride, Nitrate, Hydroxide oder Oxide eingesetzt werden. Geeignete Lösungen für die PO_4 -Komponente sind z.B. die

Phosphorsäure oder deren lösliche Salze (wie Alkali- oder Erdalkaliphosphate). Weiterhin können zur Ausbildung der gewünschten Verbindung die Produkte hydrothermal (Erhitzen der wässrigen Fällsuspension auf Temperaturen > 100°C bei erhöhtem Druck) behandelt und/oder in getrocknetem Zustand thermisch
5 behandelt werden.

Die Zugabe des anorganischen Metallphosphates zum Polymer kann zu verschiedenen Zeitpunkten der Thermoplast-Herstellung erfolgen, nämlich vor, während und nach der Polymerisationsreaktion. Bei der Polyesterherstellung wird das anorganische Metallphosphat bevorzugt in Form einer Suspension (z.B. in
10 einem inerten Lösungsmittel oder einem Reaktionspartner) zugegeben. Beispielsweise kann bei der Polyalkylenterephthalat-Synthese eine Suspension des anorganischen Metallphosphats in Monoethylenglykol (bzw. in Propandiol oder Butandiol) zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion zugegeben werden. Insbesondere bei der Polyalkylenherstellung ist es auch möglich, das
15 anorganische Metallphosphat in Form eines (separat gefertigten) hochkonzentrierten Compounds während der Schmelzecompoundierung (z.B. vor der Extrusion zu Granulat oder Vorformlingen) zuzugeben.

Die Verwendung finden die thermoplastischen, eine oder mehrere anorganische Metallphosphate enthaltenden polymeren Werkstoffe überall dort, wo thermo-
20 plastische, polymere Werkstoffe durch Erwärmung mittels IR-Strahlung erweicht und anschließend einer formgebenden Weiterverarbeitung unterzogen werden. Insbesondere bei der Herstellung von Vorformlingen, deren Erwärmung mit IR-Strahlung und anschließender Verarbeitung zu Gebrauchsgegenständen (z.B. Verpackungsmittel) werden die erfindungsgemäßen Werkstoffe verwendet. Bei
25 PET erfolgt die Erwärmung mittels IR-Strahlung typischerweise auf eine Temperatur von 90 bis 120 °C, bevorzugt von 100 bis 110 °C. Für andere thermoplastische Polymere sind je nach Glas- und Schmelztemperatur entsprechend solche Erwärmungstemperaturen zu wählen, bei denen die anschließende formgebende Weiterverarbeitung dieser Polymere technisch
30 realisiert werden kann.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung der Verbindung $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$

- 5 100 g $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in ca. 400 ml heißem Wasser ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) und 105 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ in ca. 600 ml heißem Wasser ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) gelöst. Anschließend wurde die Na-Phosphat-Lösung unter kräftigem Rühren langsam und kontinuierlich zur Cu-Sulfat-Lösung gegeben. Es wurde 120 Minuten bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgerührt.
- 10 Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert und bis zu einer Filtratleitfähigkeit $< 100 \text{ } \mu\text{S/cm}$ gewaschen. Danach wurde der Filterkuchen mit einem Dissolver in Wasser eindispersiert und in einem Laborsprühturm getrocknet. Das trockene Produkt hatte eine gut ausgebildete Kristallstruktur (siehe Figur 3).

Beispiel 2: Herstellung der Verbindung $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (hydrothermal)

- 15 100 g $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in ca. 400 ml heißem Wasser ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) und 105 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ in ca. 600 ml heißem Wasser ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) gelöst. Anschließend wurde die Na-Phosphat-Lösung unter kräftigem Rühren langsam und kontinuierlich zur Cu-Sulfat-Lösung gegeben. Es wurde 120 Minuten bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgerührt.
- 20 Die erhaltene Fällsuspension wurde anschließend im Autoklaven für 2 Stunden auf eine Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich ein Druck von 10 bar einstellte. Danach wurde das Produkt abfiltriert, bis zu einer Filtratleitfähigkeit $< 100 \text{ } \mu\text{S/cm}$ gewaschen, mit einem Dissolver in Wasser eindispersiert und in einem Laborsprühturm getrocknet. Das Produkt hat eine gut ausgebildete
- 25 Kristallstruktur (siehe Figur 4).

Beispiel 3: Absorptionsspektrum von $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$

Es wurde 1,0 g des in Beispiel 1 hergestellten Kupferphosphates $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ mit 1,0 l eines Alkydharzbindemittels (DSM AD-9) gemischt. Von dieser Mischung wurde ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 400 bis 2000 nm aufgenommen (siehe Figur 1). Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Metallphosphat im für die IR-Strahlungserwärmung relevanten Bereich von 700 bis 1600 nm eine deutlich erhöhte Absorption mit einem Maximum bei 1150 nm aufweist.

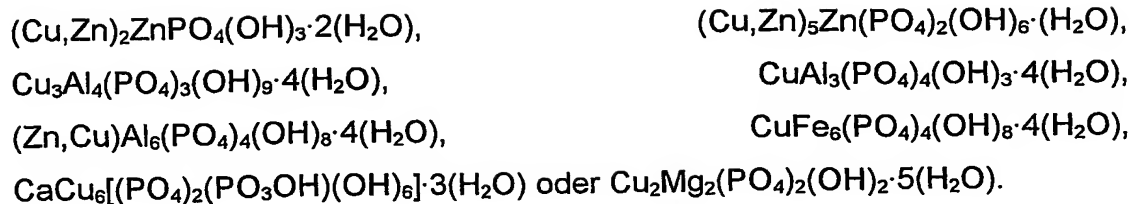
Beispiel 4: Energieaufnahme von $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ in PET bei Bestrahlung mit einem IR-Strahler im Vergleich zu reinem PET und PET mit Carbon Black.

Das in Beispiel 1 hergestellte Kupferphosphat wurde in einer Konzentration von 0.01 %, bezogen auf den Kunststoff, in Polyethylenterephthalat mittels eines Extruders eingearbeitet. Die Schmelze wurde zu Plättchen von 9 mm Schichtdicke spritzgegossen. Von den Plättchen wurden Transmissionsspektren mit einem Spektrometer im Bereich von 400 bis 1600 nm aufgenommen.

Figur 2 zeigt zum einen die von einer IR-Lampe bei einer Strahlungstemperatur von 2450 K abgegebene Energie (Kurvenzug 1) und zum anderen die entsprechenden wellenlängenabhängigen Energieaufnahmen verschiedener Prüfplättchen (Kurven 2 bis 4) bei Bestrahlung mit dieser Strahlungsquelle. Die erfindungsgemäße Formulierung (Kurve 4) weist im sichtbaren Bereich (400 bis 700 nm) eine deutlich geringere Absorption und somit geringeres Trübungs- bzw. Färbungspotential auf als die dem Stand der Technik entsprechende Vergleichsprobe (Kurve 3). Im NIR-Bereich (800 bis 1600 nm) hingegen ist die deutlich erhöhte Strahlungsaufnahme der erfindungsgemäßen Formulierung und somit bessere Energieausbeute im Erwärmungsprozess im Vergleich zu reinem PET (Kurve 2) und zur Vergleichsprobe (Kurve 3) erkennbar.

Patentansprüche

1. Thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, enthaltend mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$, wobei Me aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe
5 Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In oder Sn besteht, und wobei x und y ganze Zahlen sind und $x = (1 \dots 18)$, $y = (1 \dots 12)$ und $z = (0,2 \dots 10)$ und das anorganische Metallphosphat gegebenenfalls noch Kristallwasser enthalten kann.
2. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere der Kunststoffe Polyester, Poly-
10 alkylene, Vinylpolymere, Polyamide, Polyacetale, Polyacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyurethane, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Halogenhaltige Polyalkylene, Polyarylenoxide oder Polyarylensulfide enthalten.
3. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere der Kunststoffe Polyethylen-
15 terephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polybutylen-terephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA)
20 enthalten.
4. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die allgemeine Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ gilt: $x = (1 \dots 5)$, $y = (1 \dots 4)$ und $z = (0,2 \dots 5)$.
5. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ eingesetzt werden: $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$



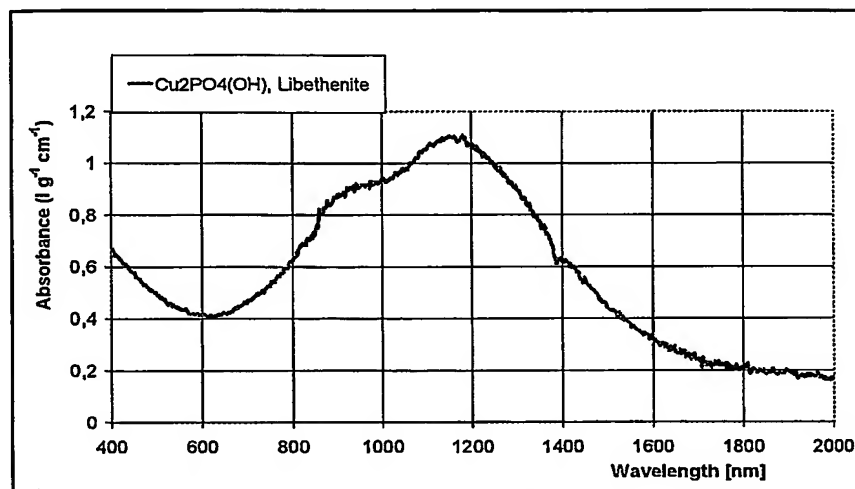
- 5 6. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate 0,0002 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, beträgt.
- 10 7. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, beträgt.
- 15 8. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Metallphosphat nach Scherrer gemessene Kristallitgrößen von 0,005 bis 5 μm aufweist.
9. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Metallphosphat nach Scherrer gemessene Kristallitgrößen von 0,001 bis 2 μm aufweist.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen, polymeren Werkstoffen mit hoher IR-Absorption, enthaltend mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungen des jeweiligen Metallions, bzw. der jeweiligen Metallionen, und eine Lösung der jeweiligen PO_4 -Komponente in wässrigem Medium zur Ausfällung gebracht werden, das erhaltene Produkt

25 getrocknet und in einen thermoplastischen, polymeren Kunststoff eingearbeitet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionlösung entsprechende Lösungen der Sulfate, Chloride, Nitrate, Hydroxide oder Oxide eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 Lösung für die PO_4 -Komponente Phosphorsäure oder Lösungen deren löslicher Salze, wie Alkali- oder Erdalkaliphosphate, eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ausbildung des gewünschten Metallphosphates die Fällungsprodukte hydrothermal behandelt und/oder in getrocknetem Zustand
10 thermisch behandelt werden.
14. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen thermoplastischen, polymeren Werkstoffe in Verfahren, bei denen thermoplastische, polymere Werkstoffe durch Erwärmung mittels IR-Strahlung erweicht und anschließend einer formgebenden Weiterverarbeitung
15 unterzogen werden.
15. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen thermoplastischen, polymeren Werkstoffe bei der Herstellung von Vorformlingen, die mittels IR-Strahlung erwärmt und anschließend zu Gebrauchsgegenständen und Verpackungsmitteln verarbeitet werden.

Figur 1:

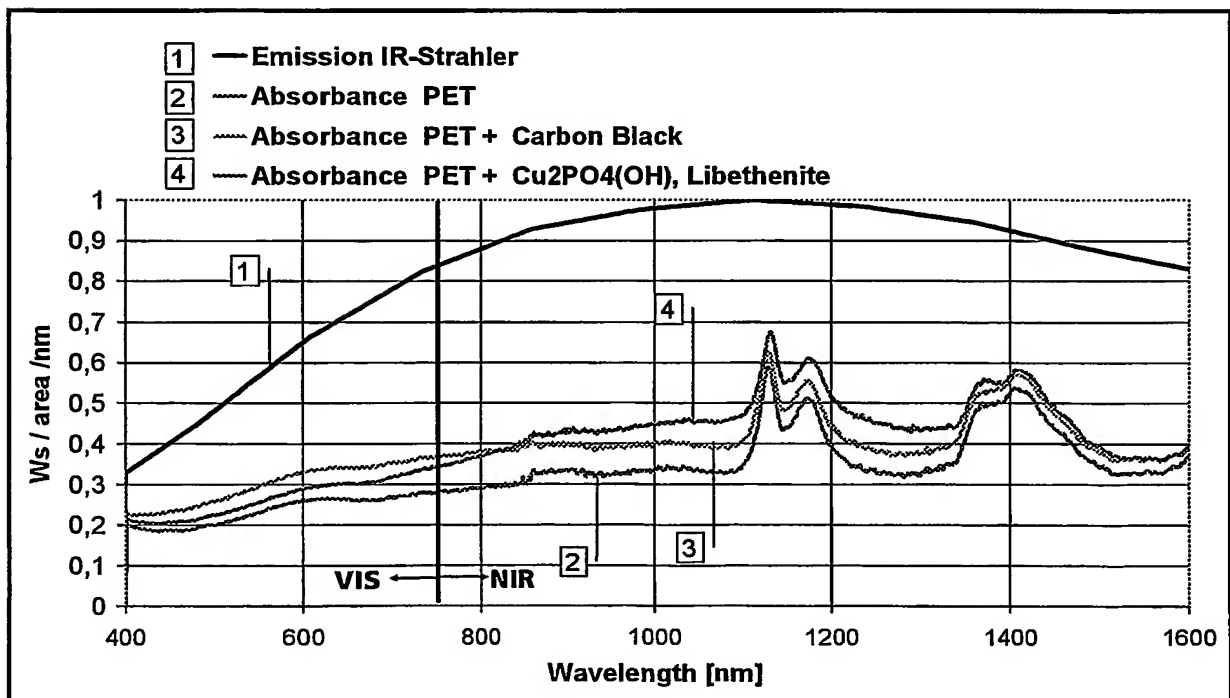
Absorptionsspektrum von $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ in Alkydharzbindemittel (Konzentration 1 g pro l)



Figur 2:

Energieaufnahme von Polyester (PET) im Vergleich zur abgestrahlten Energie einer IR-Lampe.

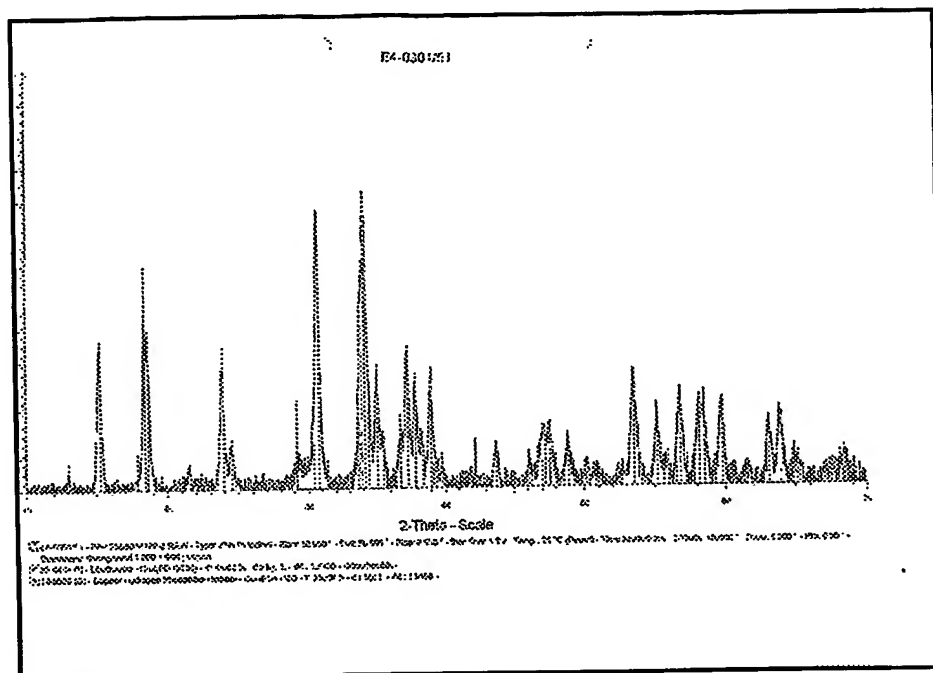
1. Emission einer IR Lampe mit einer Strahlungstemperatur von 2450 K
- 5 2. PET ohne IR Absorber
3. PET mit 15 ppm (0,0015 Gew.-%) IR-Absorber Carbon Black (Stand der Technik)
4. PET mit 100 ppm (0,01 Gew.-%) $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$, Libethenite



Figur 3: Röntgendiffraktogramm von $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$, hergestellt nach Beispiel 1

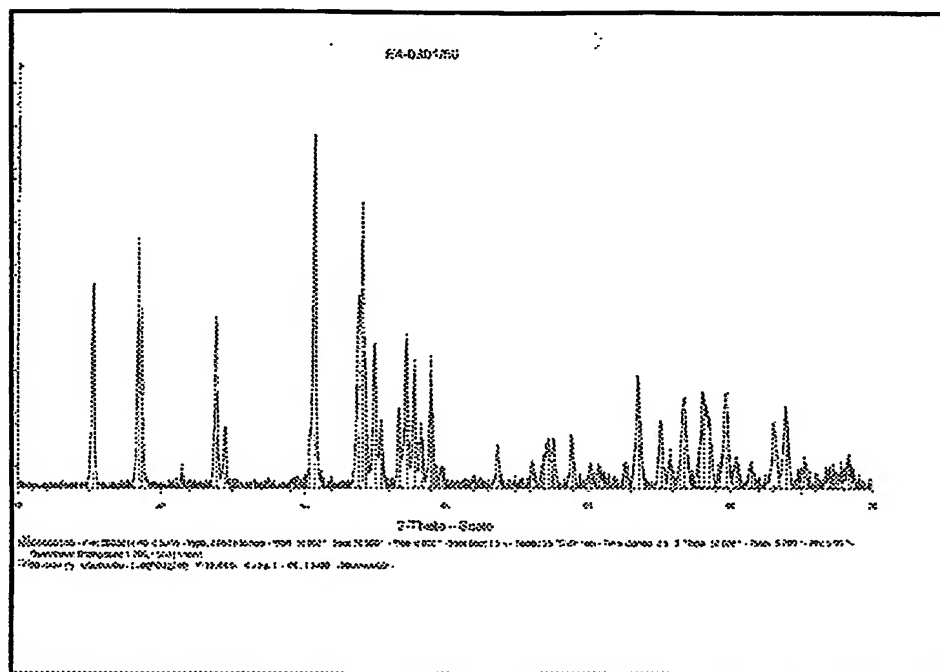
5

15



Figur 4: Röntgendiffraktogramm von $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$, hergestellt nach Beispiel 2:

5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K3/00 C08K3/04 C08G63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/111409 A1 (TALIBUDDIN SAPNA H) 15 August 2002 (2002-08-15) the whole document	1-15
X	EP 0 604 074 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 29 June 1994 (1994-06-29) the whole document	1-15
X	EP 0 414 944 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6 March 1991 (1991-03-06) the whole document	1-15
X	US 4 981 897 A (KAWAI ET AL) 1 January 1991 (1991-01-01) the whole document	1-15
	--/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2005

Date of mailing of the international search report

14/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013441

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 410 907 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30 January 1991 (1991-01-30) the whole document	1-15
X	US 4 672 086 A (SEILER ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) the whole document	1-15
X	US 4 456 723 A (BREITENFELLNER ET AL) 26 June 1984 (1984-06-26) the whole document	1-15
X	US 3 980 611 A (ANDERSON ET AL) 14 September 1976 (1976-09-14) the whole document	1-15
X	US 4 535 118 A (PENGILLY ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) cited in the application the whole document	1-15
X	US 4 408 004 A (PENGILLY ET AL) 4 October 1983 (1983-10-04) cited in the application the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013441

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002111409	A1	15-08-2002	NONE	
EP 0604074	A	29-06-1994	CA 2103420 A1 DE 69333179 D1 DE 69333179 T2 EP 0604074 A1 JP 2721479 B2 JP 6279664 A US 5367011 A US 5589530 A	23-06-1994 09-10-2003 15-04-2004 29-06-1994 04-03-1998 04-10-1994 22-11-1994 31-12-1996
EP 0414944	A	06-03-1991	EP 0414944 A1	06-03-1991
US 4981897	A	01-01-1991	NONE	
EP 0410907	A	30-01-1991	US 4972015 A AT 100845 T CA 2050896 A1 DE 69006286 D1 DE 69006286 T2 DK 410907 T3 EP 0410907 A1 EP 0484453 A1 ES 2062473 T3 JP 4506831 T WO 9101351 A1	20-11-1990 15-02-1994 25-01-1991 10-03-1994 01-09-1994 28-02-1994 30-01-1991 13-05-1992 16-12-1994 26-11-1992 07-02-1991
US 4672086	A	09-06-1987	DE 3445570 A1 EP 0186011 A2	19-06-1986 02-07-1986
US 4456723	A	26-06-1984	BR 8206289 A CA 1200945 A1 DE 3276945 D1 EP 0078238 A1 JP 1829952 C JP 5025902 B JP 58083051 A	20-09-1983 18-02-1986 17-09-1987 04-05-1983 15-03-1994 14-04-1993 18-05-1983
US 3980611	A	14-09-1976	AR 192882 A1 AR 194714 A1 BE 769627 A1 BE 769628 A1 CA 974720 A1 CA 960826 A1 DE 2133836 A1 DE 2133895 A1 FR 2098216 A5 FR 2098217 A5 GB 1359891 A GB 1359892 A IT 940124 B JP 51036779 B LU 63480 A1 LU 63481 A1 NL 7109366 A ,B NL 7109367 A ,B SE 370039 B SE 370040 B	21-03-1973 14-08-1973 07-01-1972 07-01-1972 23-09-1975 14-01-1975 27-01-1972 13-01-1972 10-03-1972 10-03-1972 17-07-1974 17-07-1974 10-02-1973 12-10-1976 24-03-1972 04-04-1972 11-01-1972 11-01-1972 30-09-1974 30-09-1974

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013441

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4535118	A	13-08-1985	US 4408004 A	04-10-1983
			BR 8300753 A	16-11-1983
			CA 1210548 A1	26-08-1986
			DE 3362136 D1	27-03-1986
			EP 0087383 A1	31-08-1983
			ES 8500306 A1	01-01-1985
			JP 1871663 C	06-09-1994
			JP 5021938 B	26-03-1993
			JP 58157853 A	20-09-1983
			US 4476272 A	09-10-1984
US 4408004	A	04-10-1983	ZA 8300921 A	30-11-1983
			BR 8300753 A	16-11-1983
			CA 1210548 A1	26-08-1986
			DE 3362136 D1	27-03-1986
			EP 0087383 A1	31-08-1983
			ES 8500306 A1	01-01-1985
			JP 1871663 C	06-09-1994
			JP 5021938 B	26-03-1993
			JP 58157853 A	20-09-1983
			US 4476272 A	09-10-1984
			US 4535118 A	13-08-1985
			ZA 8300921 A	30-11-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013441

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K3/00 C08K3/04 C08G63/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/111409 A1 (TALIBUDDIN SAPNA H) 15. August 2002 (2002-08-15) das ganze Dokument	1-15
X	EP 0 604 074 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 29. Juni 1994 (1994-06-29) das ganze Dokument	1-15
X	EP 0 414 944 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6. März 1991 (1991-03-06) das ganze Dokument	1-15
X	US 4 981 897 A (KAWAI ET AL) 1. Januar 1991 (1991-01-01) das ganze Dokument	1-15
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen, besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013441

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 410 907 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30. Januar 1991 (1991-01-30) das ganze Dokument	1-15
X	US 4 672 086 A (SEILER ET AL) 9. Juni 1987 (1987-06-09) das ganze Dokument	1-15
X	US 4 456 723 A (BREITENFELLNER ET AL) 26. Juni 1984 (1984-06-26) das ganze Dokument	1-15
X	US 3 980 611 A (ANDERSON ET AL) 14. September 1976 (1976-09-14) das ganze Dokument	1-15
X	US 4 535 118 A (PENGILLY ET AL) 13. August 1985 (1985-08-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
X	US 4 408 004 A (PENGILLY ET AL) 4. Oktober 1983 (1983-10-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013441

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002111409 A1	15-08-2002	KEINE	
EP 0604074 A	29-06-1994	CA 2103420 A1	23-06-1994
		DE 69333179 D1	09-10-2003
		DE 69333179 T2	15-04-2004
		EP 0604074 A1	29-06-1994
		JP 2721479 B2	04-03-1998
		JP 6279664 A	04-10-1994
		US 5367011 A	22-11-1994
		US 5589530 A	31-12-1996
EP 0414944 A	06-03-1991	EP 0414944 A1	06-03-1991
US 4981897 A	01-01-1991	KEINE	
EP 0410907 A	30-01-1991	US 4972015 A	20-11-1990
		AT 100845 T	15-02-1994
		CA 2050896 A1	25-01-1991
		DE 69006286 D1	10-03-1994
		DE 69006286 T2	01-09-1994
		DK 410907 T3	28-02-1994
		EP 0410907 A1	30-01-1991
		EP 0484453 A1	13-05-1992
		ES 2062473 T3	16-12-1994
		JP 4506831 T	26-11-1992
		WO 9101351 A1	07-02-1991
US 4672086 A	09-06-1987	DE 3445570 A1	19-06-1986
		EP 0186011 A2	02-07-1986
US 4456723 A	26-06-1984	BR 8206289 A	20-09-1983
		CA 1200945 A1	18-02-1986
		DE 3276945 D1	17-09-1987
		EP 0078238 A1	04-05-1983
		JP 1829952 C	15-03-1994
		JP 5025902 B	14-04-1993
		JP 58083051 A	18-05-1983
US 3980611 A	14-09-1976	AR 192882 A1	21-03-1973
		AR 194714 A1	14-08-1973
		BE 769627 A1	07-01-1972
		BE 769628 A1	07-01-1972
		CA 974720 A1	23-09-1975
		CA 960826 A1	14-01-1975
		DE 2133836 A1	27-01-1972
		DE 2133895 A1	13-01-1972
		FR 2098216 A5	10-03-1972
		FR 2098217 A5	10-03-1972
		GB 1359891 A	17-07-1974
		GB 1359892 A	17-07-1974
		IT 940124 B	10-02-1973
		JP 51036779 B	12-10-1976
		LU 63480 A1	24-03-1972
		LU 63481 A1	04-04-1972
		NL 7109366 A ,B	11-01-1972
		NL 7109367 A ,B	11-01-1972
		SE 370039 B	30-09-1974
		SE 370040 B	30-09-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013441

Im Recherchenbericht, angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4535118 A	13-08-1985	US 4408004 A	04-10-1983
		BR 8300753 A	16-11-1983
		CA 1210548 A1	26-08-1986
		DE 3362136 D1	27-03-1986
		EP 0087383 A1	31-08-1983
		ES 8500306 A1	01-01-1985
		JP 1871663 C	06-09-1994
		JP 5021938 B	26-03-1993
		JP 58157853 A	20-09-1983
		US 4476272 A	09-10-1984
US 4408004 A	04-10-1983	ZA 8300921 A	30-11-1983
		BR 8300753 A	16-11-1983
		CA 1210548 A1	26-08-1986
		DE 3362136 D1	27-03-1986
		EP 0087383 A1	31-08-1983
		ES 8500306 A1	01-01-1985
		JP 1871663 C	06-09-1994
		JP 5021938 B	26-03-1993
		JP 58157853 A	20-09-1983
		US 4476272 A	09-10-1984
		US 4535118 A	13-08-1985
		ZA 8300921 A	30-11-1983